CONTRIBUTION

à la connaissance:

I. „Des Dérivés oxyazoïques.“

II. „De la Transposition de l'Hydrazobenzène.“

III. „Des Oxycétones aromatiques.“

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

C. ALFRED MEYER

DE MULHOUSE (ALSACE)

STRASBOURG

IMPRIMERIE ALSACIENNE anc^t G. FISCHBACH

1895

CONTRIBUTION

à la connaissance:

I. „Des Dérivés oxyazoïques."

II. „De la Transposition de l'Hydrazobenzène."

III. „Des Oxycétones aromatiques."

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

C. ALFRED MEYER

DE MULHOUSE (ALSACE)

STRASBOURG

IMPRIMERIE ALSACIENNE anc^t^ G. FISCHBACH

1895

A MES PARENTS

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de l'École de Chimie de Mulhouse (Alsace), sous la direction de Monsieur E. Nœlting.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon cher maître et professeur mes vifs sentiments de reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a porté pendant l'exécution de ce travail, et de le remercier des excellents conseils qu'il m'a donnés durant tout le temps de mes études.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0014

I.

Action des Diazophénols sur les Phénols.

Essais tinctoriaux comparatifs.

En faisant réagir l'acide nitreux sur les amines primaires de la série grasse, le groupe amido est remplacé par le groupe hydroxylé OH :

$$\underset{\text{éthylamine}}{C_2H_5NH_2} + HONO = \underset{\text{alcool éthylique}}{C_2H_5OH} + N_2 + H_2O$$

Dans la série aromatique on obtient en solution acide un produit intermédiaire, le dérivé diazoïque, observé pour la première fois par Griess en 1860 :

$$\underset{\text{aniline}}{C_6H_5NH_2} + HCl + HONO = \underset{\text{chlorure de diazobenzène}}{C_6H_5N{=}NCl} + 2\,H_2O$$

Ces dérivés, généralement peu stables à une température quelque peu élevée, donnent par ébullition avec de l'eau les dérivés hydroxylés correspondants, les phénols :

$$\underset{\text{chlorure de diazobenzène}}{C_6H_5N{=}NCl} + HOH = \underset{\text{phénol}}{C_6H_5OH} + N_2 + HCl$$

Ils ont acquis depuis quelques années une grande importance dans l'industrie des matières colorantes par la facilité

avec laquelle ils réagissent sur les phénols et les amines en donnant des dérivés azoïques, dont l'emploi dans la teinture et l'impression du coton, de la laine et de la soie augmente chaque jour. Cette réaction, nommée copulation, a lieu en faisant réagir le diazo en solution aqueuse sur les phénols en solution alcaline ou sur les amines en solution d'acide acétique ou neutre. Les réactions sont données par les équations suivantes :

$$C_6H_5N = NCl + HC_6H_4OH = C_6H_5N = N - C_6H_4OH + HCl$$

et

$$C_6H_5N = NCl + HC_{10}H_6NH_2 = C_6H_5N = NC_{10}H_6NH_2 + HCl$$

Le dérivé diazoïque est ordinairement obtenu en versant une solution de nitrite de sodium dans la solution acide de l'amine :

$$C_6H_5NH_2 + 2HCl + NaNO_2 = C_6H_5N = NCl + NaCl + 2H_2O$$

L'effet tinctorial des colorants azoïques dépendant de l'amine employée pour la diazotation et des produits, phénols ou amines, avec lesquels on la copule, il est possible de varier les nuances dans une large mesure. Je ne citerai que les quelques exemples suivants :

La m-nitroaniline diazotée donne avec l'acide salicylique un colorant tirant en jaune sur coton mordancé au chrome ; la p-nitroaniline donne avec le même acide un colorant rouge-brun ;

Le chlorure de diazobenzène se copule avec l'acide α-naphtoldisulfonique G et donne un colorant tirant en jaune sur laine ; avec l'acide β-naphtoldisulfonique R on obtient une nuance plus rouge ;

Enfin l'acide naphtionique-azo-α-naphtol est un colorant tirant sur laine en brun, l'acide naphtionique-azo-β-naphtol est un colorant rouge.

Le but du présent travail était de comparer les colorants azoïques dérivés des amidophénols avec les dérivés analogues de l'aniline par rapport à leur effet tinctorial et d'étudier le changement de nuance apporté par la différence de position du groupe hydroxylé. J'ai principalement étudié les dérivés obtenus par copulation des trois diazophénols avec la résorcine, l'α-naphtol et le β-naphtol.

A. Dérivés de l'orthoamidophénol.

L'orthoamidophénol employé pour la préparation des dérivés azoïques décrits ci-dessous a été obtenu par réduction de l'o-nitrophénol en solution ammoniacale au moyen de l'acide sulfhydrique, d'abord à la température ordinaire, puis au bain-marie. Pour terminer, on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que les vapeurs ne contiennent plus d'acide sulfhydrique, et l'on filtre à chaud du soufre précipité. L'orthoamidophénol se sépare par refroidissement. Pour le purifier, on le recristallise de l'acétone additionnée de noir animal. Il forme de petits cristaux blancs, fusibles à 170°.

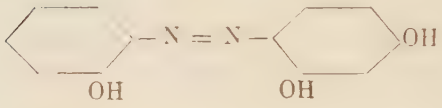
L'orthoamidophénol se diazote facilement à 0° en présence de deux molécules d'acide chlorhydrique, mais il se forme toujours un peu d'un corps brunâtre très volumineux, probablement le dérivé diazoamidé. Un excès d'acide n'empêche pas sa formation.

Essai de copulation de l'orthoamidophénol avec le phénol :

En faisant réagir le chlorure d'orthodiazophénol sur une solution alcaline de phénol, on n'observe d'abord aucune réaction. Ce n'est qu'au bout de quelques heures que la solution se colore en rouge-sale. Par l'acide chlorhydrique il se précipite une masse goudronneuse, de laquelle il ne m'a pas été possible d'isoler un produit cristallisé.

Orthoamidophénol-azo-résorcine.

Trioxyazobenzène 2 2′ 4′ [1].



L'orthoamidophénol-azo-résorcine s'obtient en faisant réagir une molécule d'orthoamidophénol diazoté sur la solution alcaline d'une molécule de résorcine dans trois molécules de soude caustique. La copulation se fait sans dégagement d'azote. On précipite par l'acide chlorhydrique à 0°. Le dérivé azoïque se sépare sous forme gélatineuse ne se laissant filtrer qu'après ébullition avec de l'eau. On recristallise de l'alcool dilué.

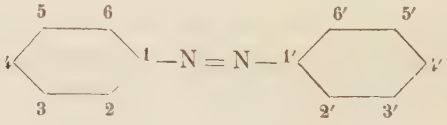
Le trioxyazobenzène 2 2′ 4′ forme de petits cristaux microscopiques de couleur rouge brique. Vers 150° la coloration devient plus foncée ; il est complètement noir vers 185° et fond à 200° en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, très facilement soluble dans l'acétone, insoluble dans la ligroïne.

Avec l'acide sulfurique concentré on obtient une coloration orange.

Un dosage d'azote a donné le résultat suivant : 0,1828 gr. de substance ont donné 19,6 cm³ d'azote à la température de 15° et sous la pression barométrique de 737,5 mm.

---

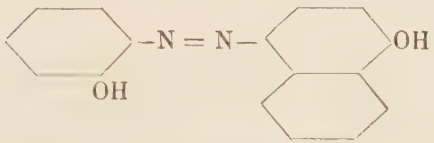
[1] *D'après le schéma :*



azobenzène

	Calculé pour $C_{12}H_{10}N_2O_3$	Trouvé
N.	12,17 %	12, 18 %

Orthoamidophénol-azo-α-naphtol.



On le prépare en faisant réagir une molécule d'orthoamidophénol diazoté sur une molécule d'α-naphtol en solution alcaline, en ayant soin que le liquide résultant du mélange ne soit que faiblement alcalin, sans quoi la copulation ne se fait pas sans un abondant dégagement d'azote. Après avoir laissé quelque temps en contact, on précipite par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir avec de l'eau, on filtre bouillant et recristallise de l'alcool additionné de noir animal.

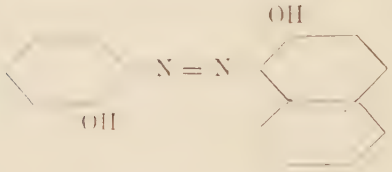
L'orthoamidophénol-azo-α-naphtol recristallisé de l'alcool forme de petits cristaux microscopiques presque noirs. Très peu soluble dans l'eau et la ligroïne, il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acétone. Il fond à 164° en se décomposant.

Avec l'acide sulfurique concentré on obtient une solution bleue.

Le dosage d'azote a fourni le résultat suivant : 0,2530 gr. de substance ont donné 24 cm^3 d'azote à la température de 16° et sous la pression atmosphérique de 744 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{12}N_2O_3$	Trouvé
N.	10,61 %	10,82 %

Orthoamidophénol-azo-β-naphtol.



S'obtient comme l'orthoamidophénol-azo-α-naphtol. Le dégagement d'azote pendant la copulation est assez abondant. On précipite par l'acide chlorhydrique et recristallise de l'alcool ou mieux de l'acétone.

L'orthoamidophénol-azo β-naphtol forme des lamelles à reflet vert, fusibles à 190° avec décomposition. Il est très peu soluble dans l'eau et la ligroïne, difficilement soluble dans l'éther, assez facilement dans l'alcool et le benzène et très soluble dans l'acétone.

L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge carmin-violacé.

Un dosage d'azote a donné le résultat suivant : 0,1607 gr. de substance ont fourni 15,7 cm^3 d'azote à la température de 16^3 et sous la pression barométrique de 741 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{12}N_2O_2$	Trouvé
N.	10,61 %	11,10 %

Versé dans une solution alcaline de sel-R, le chlorure d'orthodiazophénol ne se copule qu'après quelques heures. Le dérivé azoïque obtenu est très facilement soluble dans l'eau, mais il en est précipité par le sel marin sous forme d'un volumineux précipité brun rouge.

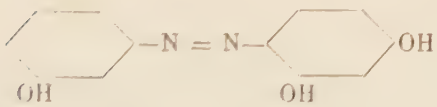
B. Dérivés du méta-amidophénol.

Le méta-amidophénol se diazote le mieux en présence d'un excès d'acide. Avec quatre molécules on évite la formation d'un précipité brun, probablement un dérivé analogue au brun Bismarck.

Le méta-amidophénol diazoté ne se copule que difficilement avec le phénol, soit en présence de soude caustique ou d'acétate de sodium. On observe un abondant dégagement d'azote et on ne réussit pas à isoler un produit pur.

Méta-amidophénol-azo-résorcine.

Trioxyazobenzène 3 2′ 4′.



On obtient ce dérivé en faisant réagir une molécule de méta-amidophénol diazoté de la manière indiquée plus haut sur une molécule de résorcine dissoute dans cinq molécules de soude caustique. La copulation se fait sans fort dégagement d'azote. Après avoir laissé quelque temps en contact, on précipite par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir pour rassembler le précipité gélatineux et l'on recristallise plusieurs fois de l'alcool fortement dilué.

Le trioxyazobenzène 3 2′ 4′ ainsi obtenu forme de petits cristaux rouges, peu solubles dans l'eau, l'éther et le benzène, solubles dans l'alcool et l'acétone, insolubles dans la ligroïne.

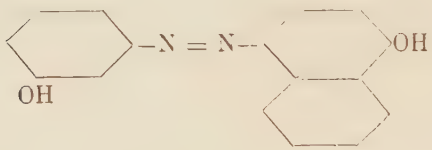
La solution dans l'acide sulfurique est orange.

La méta-amidophénol-azo-résorcine devient brune vers 190°, noircit vers 205° et fond à 210°—211° en se décomposant.

Un dosage d'azote a donné le résultat suivant : 0,1578 gr. de substance ont fourni 17,2 cm^3 d'azote à la température de 20° et sous la pression barométrique de 751,5 mm.

	Calculé pour $C_{12}H_{10}N_2O_3$	Trouvé
N.	12,17 %	12,33 %

Méta-amidophénol-azo-α-naphtol.



S'obtient par l'action d'une molécule de chlorure de méta-diazophénol sur la solution alcaline d'une molécule d'α-naphtol. Un excès d'alcali nuit à la copulation qui se fait presque sans dégagement d'azote. Elle n'est terminée qu'après plusieurs heures. Par précipitation avec l'acide chlorhydrique le dérivé azoïque se sépare en flocons bruns qui, chauffés à l'ébullition, deviennent rouges. On filtre à chaud, on lave à l'eau bouillante pour enlever l'α-naphtol échappé à la réaction et on laisse digérer quelque temps avec peu d'alcool, qui enlève les dernières traces d'α-naphtol.

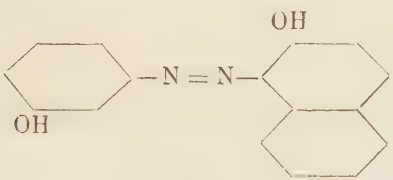
Le méta-amidophénol-azo-α-naphtol recristallisé de l'alcool dilué forme de petits cristaux rouges, fusibles à 203° avec décomposition. Il est très soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool froid et l'eau bouillante, facilement dans l'alcool bouillant, difficilement soluble dans l'éther, le

benzène et la ligroïne. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette très intense.

Le dosage d'azote donna le résultat suivant : 0,1666 gr. de substance donnèrent 15,6 cm^3 d'azote à la température de 16° et sous la pression barométrique de 747,4 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{12}N_2O_2$	Trouvé
N.	10,61 %	10,73 %

Méta-amidophénol-azo-β-naphtol.



Nous avons obtenu ce dérivé azoïque en travaillant sous les mêmes conditions que pour le dérivé de l'α-naphtol. Pendant la copulation on observe un dégagement d'azote assez abondant. On précipite par l'acide chlorhydrique et emploie le mode de purification décrit pour le dérivé de l'α-naphtol.

Le méta-amidophénol-azo-β-naphtol recristallisé de l'acide acétique glacial forme de petits cristaux microscopiques verts, facilement solubles à chaud dans l'acide acétique glacial, très facilement solubles dans l'acétone, moins dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther, le benzène, la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Il fond à $234^1/_2°$ — $235^1/_2°$ en se décomposant, après avoir commencé à subir une altération, reconnaissable au changement de couleur, déjà avant 180°.

Avec l'acide sulfurique concentré on obtient une solution rouge-carmin.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant : 0,2018 gr. de substance ont donné 19 cm^3 d'azote à la température de 14° et sous la pression barométrique de 746,3 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{10}H_2O_2$	Trouvé
N.	10,61 %	10,88 %

Avec le sel-R le méta-amidophénol diazoté donne un colorant très soluble dans l'eau. Le sel marin le précipite de la solution aqueuse sous forme d'un précipité brun rouge.

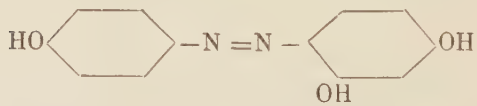
C. Dérivés du para-amidophénol.

Le para-amidophénol se diazote facilement entre 0 et 5° en présence de deux molécules d'acide ; la solution se colore faiblement en violet.

En faisant réagir le chlorure de para-diazophénol sur une solution alcaline de phénol, on observe un abondant dégagement d'azote et la solution devient verte. Par l'acide chlorhydrique il se précipite un produit très goudronneux qu'il a été impossible de purifier.

Para-amidophénol-azo-résorcine.

Trioxyazobenzène 4 2' 4'.



On l'obtient d'après la méthode ordinaire en faisant réagir une molécule de para-amidophénol diazoté sur la

solution alcaline d'une molécule de résorcine. La copulation est très nette. On précipite par l'acide chlorhydrique, on chauffe jusqu'à l'ébullition pour rassembler le précipité et recristallise de l'alcool dilué.

Le trioxyazobenzène 4 2′ 4′ forme de petits cristaux rouge lie de vin, peu solubles dans l'eau, l'éther et le benzène, insolubles dans la ligroïne, facilement solubles dans l'alcool et l'acétone.

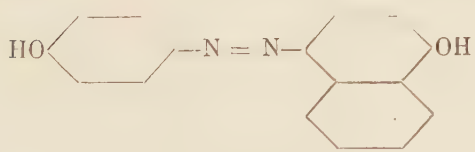
Avec l'acide sulfurique concentré on obtient une coloration orangée.

Il commence à se décomposer vers 160° en changeant de couleur, il fond à 224° et se décompose brusquement à 226°.

Un dosage d'azote a fourni le résultat suivant : 0,1080 gr. de substance ont fourni 11,6 cm³ d'azote à la température de 18° et sous la pression barométrique de 751 mm.

	Calculé pour $C_{12}H_{10}N_2O_3$	Trouvé
N.	12,17 %	12,26 %

Para-amidophénol-azo-α-naphtol.



Ce dérivé s'obtient comme les précédents en faisant réagir une molécule de p-amidophénol diazoté sur l'α-naphtol (1 mol.) en solution alcaline. La copulation se fait très vite. On précipite à froid par l'acide chlorhydrique, on chauffe à 100° et l'on filtre bouillant. Il se forme toujours une trace d'un corps bleu-violet qui rend la purification assez difficile. On recristallise le mieux de l'acide acétique glacial.

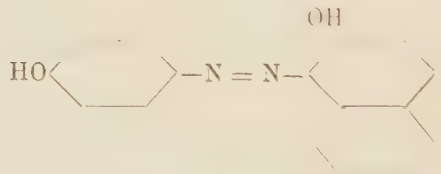
Le p-amidophénol-azo-α-naphtol forme de petits cristaux verts, peu solubles dans l'eau bouillante, l'éther et le benzène, facilement solubles dans l'alcool et l'acétone, insolubles dans la ligroïne. Il fond à 172° en se décomposant.

L'acide sulfurique concentré donne une coloration violette.

Un dosage d'azote a fourni les chiffres suivants: 0,1701 gr. de substance ont donné 16 cm³ d'azote à la température de 16° et sous la pression barométrique de 748,5 mm.

	Calcule pour $C_{16}H_{10}N_2O_2$	Trouvé
N.	10,61 %	10,80 %

Para-amidophénol-azo-β-naphtol.



S'obtient en faisant réagir une molécule de p-amidophénol diazoté sur la solution alcaline d'une molécule de β-naphtol, comme il a été indiqué pour les dérivés précédents. En ajoutant de l'acide, le p-amidophénol-azo-β-naphtol se précipite en petits cristaux. Par recristallisation de l'alcool dilué on l'obtient en fines aiguilles enchevêtrées, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le benzène, très solubles dans l'éther et l'acétone, insolubles dans la ligroïne. Il fond à 192° — 194° et se décompose vers 200°.

Avec l'acide sulfurique concentré on obtient une coloration rouge-carmin.

Un dosage d'azote a donné le résultat suivant: 0,1927 gr. de substance ont donné 18 cm^3 d'azote à la température de 20° et sous la pression barométrique de 741,5 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{10}N_2O_2$	Trouvé
N.	10,61 %	10,42 %

Cet oxyazo se copule en solution alcaline avec les diazo en formant des dérivés disazoïques, peu solubles dans les alcalis. Avec le chlorure de diazobenzène par exemple on obtient un colorant tirant en orange sur laine.

Par copulation du chlorure de paradiazophénol avec le sel-R on obtient un colorant rouge, soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool. Le sel marin le précipite de la solution aqueuse sous forme cristalline.

Nous avons aussi copulé le p-amidophénol diazoté avec l'α-naphtylamine en présence d'acétate de sodium, espérant que le dérivé amidoazoïque obtenu se laisserait diazoter et donnerait par copulation avec le sel-R par exemple, un colorant noir violacé analogue aux colorants azoïques noirs.

La para-amidophénol-azo-α-naphtylamine ne se dissout que très difficilement dans l'acide chlorhydrique, facilement dans la soude caustique. La solution acide additionnée de nitrite de sodium dégage abondamment de l'azote sans qu'il y ait diazotation.

De même, en faisant réagir du chlorure de diazobenzène sur la solution alcaline, on observe un abondant dégagement d'azote et on ne réussit pas à isoler un produit pur.

Tableau comparatif des nuances

obtenues sur laine avec les dérivés oxyazoïques des amidophénols.

Amines diazotées.	Phénols employés pour la copulation							
	résorcine		α-naphtol		β-naphtol		sel-R	
	nuance.	remarques.	nuance.	remarques.	nuance.	remarques.	nuance.	remarques.
Ortho-amidophénol	orange.	coloration intense.	brun-orangé.	intensité moyenne.	rouge lie de vin.	coloration faible.	rose-violacé.	intensité moyenne.
Méta-amidophénol	orange.	même nuance que le dérivé ortho ; coloration intense.	orangé-rouge tirant sur le brun.	coloration intense.	rose-sale.	faible intensité.	jaune-rosé.	un peu plus intense qu'ortho.
Para-amidophénol	jaune.	coloration plus faible qu'avec les dérivés ortho et méta.	brune.	coloration intense.	brun-rosé.	coloration plus intense que méta et ortho.	rouge.	coloration très intense.

Les colorants oxyazoïques obtenus en copulant le diazobenzène avec la résorcine, l'α, le β-naphtol et le sel-R, donnent sur laine les nuances suivantes :

L'aniline azorésorcine donne une nuance jaune, presque identique avec celle que donne la p-amidophénolazorésorcine ;

L'aniline azo-α-naphtol une nuance brune se rapprochant sensiblement de celle du p-amidophénol-azo-α-naphtol ;

L'aniline azo-β-naphtol une coloration orange-rosé. Elle ne rappelle aucune nuance des azo phénoliques ;

L'aniline azo-sel-R donne un ponceau tirant sur le jaune. Une coloration analogue dans les dérivés correspondants des amidophénols manque.

On peut conclure de la comparaison entre le pouvoir tinctorial des dérivés oxyazoïques de l'aniline et des amidophénols que le groupe hydroxylé OH ne fait pas varier la nuance d'après une règle déterminée.

La position du groupe OH par rapport au groupe azoïque — N = N — ne paraît pas non plus influencer la nuance d'après une loi précise. En effet nous trouvons par exemple les deux amidophénol-azo-résorcines ortho et méta identiques comme coloration, mais ce fait ne se renouvelle pas pour l'α- et le β-naphtol, où les nuances obtenues sont très sensiblement différentes.

II.

Sur la transposition de l'hydrazobenzène.

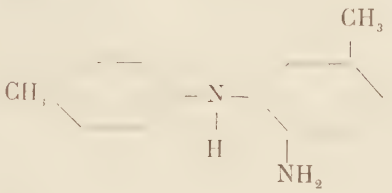
Une singulière réaction, qui de longue date a attiré l'attention des chimistes, est la transposition des dérivés hydrazoïques en présence des acides forts. Jusqu'à ces dernières années on admettait que les produits de réaction étaient sans exception des composés du diphényle analogues à la benzidine obtenue par Zinin et à la diphényline obtenue par Schultz en soumettant l'hydrazobenzène à l'action de l'acide sulfurique.

Cette transposition a facilement lieu pour tous les dérivés hydrazoïques ayant les positions para libres, mais si l'une ou les deux positions para sont occupées, la transposition est moins nette. Ainsi, dans la transposition du p-hydrazotoluène, on obtient à côté d'une grande quantité de p-azotoluène et de p-toluidine une nouvelle base observée déjà par Melius [1], pour laquelle on admettait une constitution analogue à celle de la diphényline, jusqu'à l'apparition d'un travail de M. Tæuber [2], dans lequel il

[1] *Ber.*, III, p. 554.

[2] *Ber.*, XXV, 1019.

démontre que cette nouvelle base était une ditolylamine orthoamidée :



En même temps que la communication de M. Tæuber, paraissaient deux autres travaux de MM. Witt et Schmidt[1] et de MM. P. Jacobson et W. Fischer[2]. Les premiers étudient la transposition de l'éther éthylique de l'amidobenzène-azo-α naphtol, les seconds celle de l'amidobenzène-azo-phénol éthylé, ce dernier devant, d'après M. R. Bohn, donner un dérivé constitué d'une manière analogue à la diphényline. Les trois auteurs arrivent à la même conclusion que les dérivés hydrazoïques peuvent subir, ou une transposition en dérivés diphényliques ou, si l'une ou les deux positions para par rapport au groupe $\begin{matrix}-N-N-\\ \quad|\quad|\\ \quad H\quad H\end{matrix}$ sont occupées, une transposition en composés de la diphénylamine, nommée « transposition hémibenzédinique » par MM. Jacobson et Fischer. Ces deux derniers cherchent à expliquer[3] ces réactions en admettant que le groupe hydrazo $\begin{matrix}-N-N-\\ \quad|\quad|\\ \quad H\quad H\end{matrix}$ se transpose par l'action des acides soit en deux groupes amido $-NH_2$, soit en un groupe $-NH_2$ et un groupe $\begin{matrix}-N-H\\ \quad|\end{matrix}$, suivant la constitution du dérivé hydrazoïque entrant en considération. L'hydrogène nécessaire à la réduction du groupe hydrazo

[1] *Ber.*, XXV, 1013.
[2] *Ber.*, XV, 992.
[3] *Ber.*, XXV, 1006.

en groupes amido se détacherait de l'un ou des deux noyaux benzéniques qui deviendraient — $C_6H_4NH_2$ ou C_6H_5-N-, (H), et ces deux restes se lieraient par les affinités devenues libres en formant des dérivés constitués d'après le type du diphényle ou de la diphénylamine et de leurs homologues.

Toutes les transpositions effectuées jusqu'à présent ont été obtenues par l'action des acides aqueux sur les dérivés hydrazoïques ou d'après la méthode de Schultz par réduction et transposition directe des dérivés azoïques avec le chlorure stanneux en solution acide.

J'ai étudié dans le présent travail la transposition de l'hydrazobenzène en solution benzénique par l'acide chlorhydrique gazeux sec.

Transposition de l'hydrazobenzène.

L'hydrazobenzène employé pour la transposition fut obtenu par réduction de l'azobenzène en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré. On dissout l'azobenzène dans une quantité suffisante d'alcool ordinaire. Cette solution est saturée avec de l'ammoniaque gazeuse à froid, puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, d'abord à la température ordinaire jusqu'à refus, puis encore pendant plusieurs heures à l'ébullition au bain-marie. Pour séparer du soufre formé, on filtre à chaud et on laisse cristalliser après avoir ajouté à la solution de l'eau chaude jusqu'à la formation d'un trouble. Par refroidissement il se sépare de l'hydrazobenzène presque blanc qui montre après une seconde recristallisation de l'alcool le point de fusion 131°.

100 gr. de l'hydrazobenzène ainsi obtenu furent dissous dans environ un litre de benzène bien séché avec du sodium.

Cette solution fut saturée à 0° par de l'acide chlorhydrique gazeux sec. Il se sépara un volumineux précipité jaune-clair devenant facilement vert au contact de l'air. Pour prévenir une rapide oxydation, on filtre vite à travers un calicot mince, on lave bien au benzène, on sépare le produit de la plus grande partie de ce dernier par une forte pression et l'on étend le précipité en couches minces sur des plaques poreuses. Lorsque le benzène est presque évaporé, on sèche complètement au bain-marie (si le produit contient encore de grandes quantités de benzène, il charbonne facilement). Le produit sec est une poudre grise, soluble dans l'eau avec une coloration violette. Nous en avons obtenu environ 121 gr. Le benzène ayant servi à la dissolution de l'hydrazobenzène et au lavage des chlorhydrates fut soumis à la distillation. Il abandonna environ 12 gr. d'azobenzène reconnaissable à son point de fusion. Ces douze grammes correspondent à 12,5 gr. d'hydrazobenzène. On peut difficilement admettre que cette quantité relativement grande d'azobenzène se soit formée, du moins en totalité, par oxydation de l'hydrazobenzène par l'air contenu dans les divers appareils servant pour la transposition, mais plutôt par l'action oxydante de l'acide chlorhydrique gazeux.

En admettant pour la formule des chlorhydrates $(C_6H_4NH_2)_2.2HCl$, nous obtenons un rendement d'environ 88 %. Les douze grammes d'azobenzène obtenus par l'oxydation de l'hydrazobenzène correspondant à un plus de 12 gr. de ce dernier, nous voyons que la totalité d'hydrazobenzène s'est transposée quantitativement en chlorhydrates $(C_6H_4NH_2)_2,2HCl$ et en azobenzène.

Séparation des chlorhydrates :

On dissout les chlorhydrates dans le moins d'eau possible additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique en chauffant à environ 60°. Lorsque la dissolution est faite,

on ajoute une molécule d'acide sulfurique dilué par molécule de chlorhydrates. Après refroidissement on filtre et on lave le volumineux précipité obtenu à l'eau. Celui-ci fut chauffé au bain-marie avec de l'ammoniaque concentrée et recristallisé de l'eau bouillante additionnée de noir animal. On obtient de fines lamelles blanches fusibles à 123°, le point de fusion de la benzidine. Il s'en était formé une quantité correspondant à 45 gr. d'hydrazobenzène. La solution filtrée du sulfate de benzidine se colore très vite à l'air. En précipitant par la soude caustique ou l'ammoniaque, on obtient un précipité floconneux jaunâtre se goudronnant très vide, ce qui ne permet pas d'isoler un produit pur de cette manière. On y arrive plus facilement en versant la solution dans un entonnoir à robinet ; on la couvre d'une couche de benzène, on ajoute de la glace et l'on précipite par l'ammoniaque. Le précipité formé est aussitôt dissous dans le benzène en secouant fortement. Une partie de la solution aqueuse séparée du benzène, colorée en violet foncé, fut évaporée sur une lame de platine et calcinée avec précaution ; on n'obtint que des traces d'un résidu carbonisable, ce qui permit de conclure à l'absence de quantités appréciables de matières organiques.

La solution benzénique fut séchée d'abord avec de la potasse caustique, puis avec du sodium métallique ; mais on ne parvint pas à enlever les dernières traces d'eau. Le benzène fut chassé par distillation au bain-marie. Il resta dans la cornue une huile presque noire. Pour enlever les dernières parties de benzène et les traces d'eau, on chauffa au bain de sable à 110°, puis on monta à 185°. On obtint environ cinq grammes d'une huile brune identifiée par ses réactions avec de l'aniline. Sa formation peut être donnée d'après l'équation suivante :

$$2\,C_6H_5NH-NHC_6H_5 = 2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_5N = N-C_6H_5$$

L'huile restant dans la cornue fut distillée sous pression diminuée dans un courant d'acide carbonique. Il passa une huile jaune sentant encore l'aniline, qui cristallise après quelques jours si l'on a soin de gratter les parois du récipient avec une baguette en verre. Nous en avons obtenu 25 grammes. Ce produit ne se laisse cristalliser que de la ligroïne ; des autres dissolvants il se sépare sous forme d'huile se solidifiant peu à peu. Par recristallisation de la ligroïne bouillante en présence de noir animal on obtient d'assez gros cristaux groupés en mamelons, d'abord rosés, puis après quelques cristallisations entièrement blancs, fusibles entre 64° et 65°,5.

Dans la cornue il resta un résidu charbonneux sentant fortement la carbylamine qui abandonna à l'eau un colorant violet tirant directement sur soie et sur coton.

Le dosage d'azote du produit recristallisé de la ligroïne donna les chiffres suivants :

1° 0,1412 gr. de substance donnèrent 189 cm³ d'azote à la température de 14° et sous la pression barométrique de 745,5 mm.

2° 0,2000 gr. de substance donnèrent 27,3 cm³ d'azote à la température de 15° et sous la pression barométrique de 741 mm.

Calculé pour	Trouvé	
$C_{12}H_{12}N_2$	I	II
N . . . 15,22 %	15,44 %	15,58

Le point de fusion ne correspondant pas avec celui de la diphényline 45°, il fallait admettre la formation peut-être exclusive d'un autre dérivé isomère. Il s'agissait d'abord de rechercher s'il s'était formé de la diphényline :

Cinq grammes du produit pur furent chauffés pendant vingt minutes au bain de sable avec 12 gr. d'anhydride acétique et 2,5 gr. d'acétate de sodium fondu. La solution

colorée en brun fut versée dans de l'eau glacée additionnée de quelques gouttes d'alcool pour faciliter la décomposition de l'anhydride acétique. Il se sépara une huile qui se solidifia après avoir été exposée quelques jours à 0°. Par des cristallisations répétées de l'alcool dilué on obtint de petits cristaux incolores, fusibles à 200°. Le point de fusion de l'acétodiphényline étant 201°, il était permis de conclure à la présence de la diphényline.

En diazotant le produit séparé de la benzidine en présence de quatre molécules d'acide chlorhydrique suivant la méthode usuelle, il se précipita de suite un produit brun qui fut séparé par filtration de la solution. Celle-ci donna avec une solution alcaline de sel-R une coloration rouge intense, preuve qu'une partie du produit s'était diazotée. Chauffée, la solution dégagea de l'azote et il se sépara une huile assez facilement soluble dans l'eau. La solution aqueuse abandonne après quelques jours de petits cristaux jaunes qui, plusieurs fois recristallisés de l'alcool dilué additionné de noir animal, fondent à 161°, point de fusion du dioxydiphényle 2' 4, obtenu par Schultz en chauffant le diazo de la diphényline avec de l'eau.

Le produit restant sur le filtre fut dissous dans de l'alcool ordinaire en présence de noir animal. En ajoutant de l'eau à la solution filtrée, il se forma un trouble et après quelque temps il se sépara de fines aiguilles rosées. Après plusieurs recristallisations de l'alcool dilué on obtint enfin de petits cristaux presque incolores fondant à 89° — 90°. De 19 gr. de substance employée pour cet essai nous en avons obtenu environ 0,9 gr., qui se réduisirent après les nombreuses cristallisations à 0,2 gr. Ce corps ne se dissout ni dans la soude caustique, ni dans les acides, et d'après sa formation il était probablement un dérivé azimido.

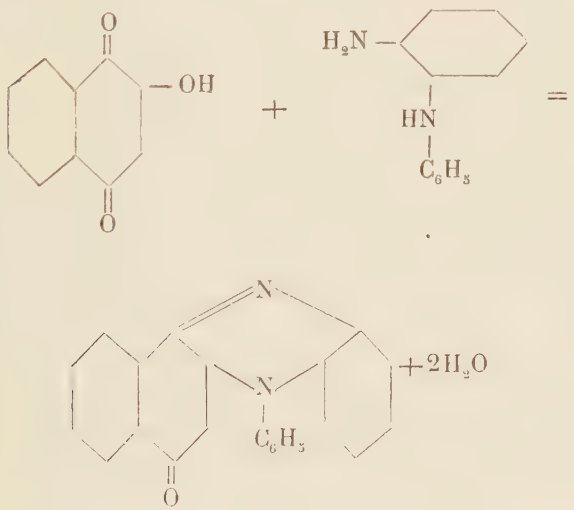
Un dosage d'azote a donné le résultat suivant : 0,0700 gr.

de substance ont donné 13,5 cm^3 d'azote à la température de 16° et sous la pression barométrique de 742,5 mm.

	Calculé pour $C_{12}H_9N_3$	Trouvé
N.	21,54%	21,96%

Or le point de fusion et l'analyse concordant avec le phénylazimidobenzène obtenu par M. Schœpff[1] en faisant réagir de l'acide nitreux sur l'orthoamidodiphénylamine :

il restait à prouver la présence de l'orthoamidodiphénylamine par d'autres réactions. Une des plus sensibles est la formation de la rosindone avec l'oxynaphtoquinone :



[1] *Ber.*, XXIII, 1839.

Nous avons mélangé, d'après les indications de MM. Kehrmann et Medssinger[1], deux solutions alcooliques concentrées du produit mentionné et d'oxynaphtoquinone et avons acidulé par quelques gouttes d'acide acétique. Après peu de temps la solution devint rouge intense et abandonna après quelques jours de petits cristaux presque noirs, peu solubles dans l'alcool bouillant avec une belle fluorescence rouge-brique. Ces cristaux lavés à l'alcool fondent à 258°; le point de fusion de la rosindone pure est 261° — 262°. Avec de l'acide sulfurique concentré nous avons obtenu une solution brun sale au lieu de la coloration verte produite par la rosindone, ce qui provient probablement de l'impureté de la substance employée pour cet essai.

D'après ces réactions il paraît à peu près certain que l'hydrazobenzène peut subir, outre la transposition benzédinique connue, en petite proportion une transformation en orthoamidodiphénylamine.

---

[1] *Ber.*, XXIV, 584.

III.

Recherches sur les Oxycétones aromatiques.

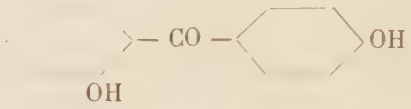
Dans un travail publié en 1873[1] MM. Grucarevic et Merz décrivent plusieurs cétones aromatiques obtenues par condensation des chlorures acides, comme le chlorure de benzoyle et de naphtoyle avec le benzène et le naphtalène en présence de zinc métallique. Ils obtiennent de la même façon, en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le phénol, la p-oxybenzophénone benzoylée : $C_6H_5COC_6H_4OCOC_6H_5$. C'est la première synthèse d'une oxycétone aromatique en prenant le dérivé d'un acide et un phénol comme produits de départ. Quelques années plus tard MM. Dœbner et Stackmann[2] remplacent le chlorure de benzoyle par le trichlorure de benzoyle. Ils trouvent aussi avantageux d'employer le chlorure de zinc sec à la place de zinc métallique.

Les premières oxycétones préparées par condensation directe des acides organiques libres avec les phénols sont dues à MM. Nenki et Sieber et à M. Art. Michael. Ce dernier obtient en chauffant l'acide salicylique avec le phénol à

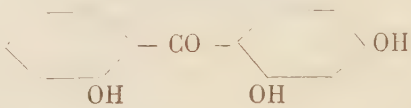
[1] *Ber.*, VI, 1245.

[2] *Ber.*, IX, 1919.

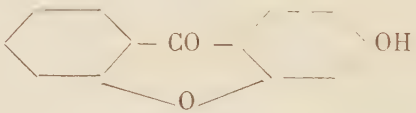
115° — 120° en présence de chlorure stannique, la dioxybenzophénone[1] 24′ (Pf. 143° — 144°)



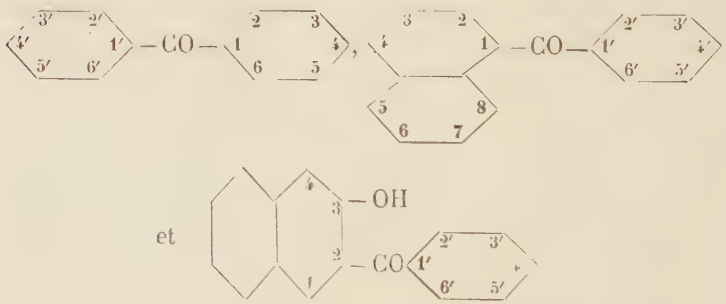
et en chauffant le même acide avec la résorcine à 195°—200° sans déshydratant la trioxybenzophénone[2] 22′ 4′



(Pf. 133°—134°) et par élimination d'une molécule d'eau de cette dernière une oxyxanthone



[1] Nous suivons la Nomenclature proposée par MM. Græbe et Eichengrün :

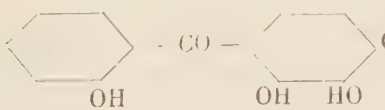


[2] *Am. ch. j.* 5, 83 — *Ber.*, XIV, 656 — *Ber.*, XVI, 2298.

MM. Nenki et Sieber[1] obtiennent la résacétophénone et la gallacétophénone en condensant l'acide acétique glacial avec la résorcine et le pyrogallol au moyen du chlorure de zinc : $(OH)_2C_6H_5 — CO — CH_3$ et $(OH)_3C_6H_2 — CO — CH_3$.

Vers la fin de l'année 1889 paraissent deux brevets[2] allemands de la Bad. Anilin- und Sodafabrik à Ludwigshafen s/R. On y trouve la description de quinze oxycétones ayant toutes les groupes hydroxylés voisins, le caractère tinctorial de ces dérivés provenant, d'après M. R. Bohn qui le premier attira l'attention sur ce fait, de la position voisine des OH. Ces cétones sont obtenues par condensation des acides organiques de la série grasse ou aromatique et de leurs dérivés substitués avec le pyrogallol et d'autres phénols. Elles sont analogues aux colorants dérivés de l'alizarine, moins par leur constitution que par leur mode d'application, leur solidité à la lumière et au savon et occupent une place importante dans la teinture et l'impression du coton.

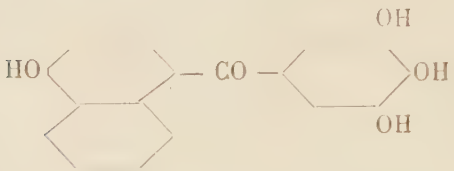
En 1892 MM. Græbe et Eigengrün[3] publient leurs recherches sur quelques-unes des cétones mentionnées dans les brevets. Les oxycétones étudiées par eux sont : la trioxybenzophénone $C_6H_5COC_6H_2(OH)_3$ Pf. 130°, la tétraoxybenzophénone



(Pf. 102°),

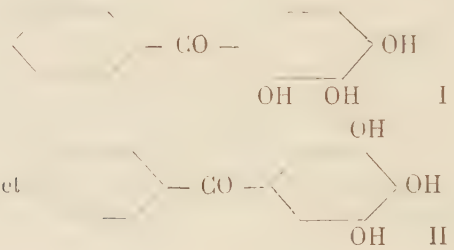
[1] *J. fin pr. Chemie*, 23, 147, 538.
[2] *D. R. P.* N° 49149 et 50450.
[3] *Ann.*, 269, 295.

et la tétraoxyphénylnaphtylcétone



(Pf. 200°)

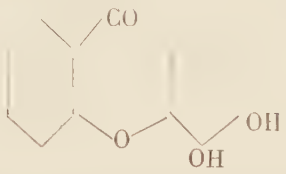
Dans ce travail, comme déjà dans une notice antérieure[1], MM. Græbe et Eichengrün cherchent, entre autres, à démontrer la formule de constitution de la trioxybenzophénone, la position relative des groupes hydroxylés par rapport au groupe $\overset{/}{\underset{\backslash}{CO}}$. Théoriquement nous pouvons admettre pour cette oxycétone deux différentes formules de constitution :



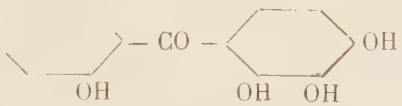
Ils ne peuvent amener une preuve directe pour l'une ou l'autre. Quant à la cétone obtenue par condensation de l'acide salicylique avec le pyrogallol, pouvant être constituée d'après I ou II, MM. Græbe et Eigengrün se prononcent en faveur de la constitution d'après le schéma I, car en chauffant la tétraoxybenzophénone entre 200° et 240° ou

[1] *Ber.*, XXIV, 969.

mieux avec de l'eau en tube scellé à 180 — 220° ils obtiennent une oxyxanthone :



ne pouvant résulter que d'un dérivé constitué d'après la formule



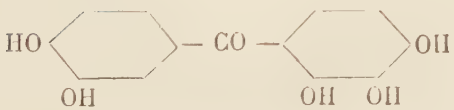
à moins d'admettre la transposition d'un noyau benzénique, ce qui n'est guère probable.

Dans le présent travail nous avons décrit quelques nouvelles oxycétones aromatiques et recherché la constitution des deux pentaoxybenzophénones obtenues l'une par condensation de l'acide protocatéchique avec le pyrogallol, l'autre par condensation de l'acide gallique avec la pyrocatéchine.

Sur quelques oxycétones aromatiques.

Pentaoxybenzophénone

3 4 . 2′ 3′ 4′.



Pour la préparation de cette oxycétone on suit les indications données dans le brevet pour la condensation de l'acide benzoïque avec le pyrogallol.

Une partie d'acide protocatéchique, une partie de pyrogallol et trois parties de chlorure de zinc furent chauffées à 140° — 145°. Il faut avoir soin de remuer constamment la masse en fusion. Au bout d'une heure on laisse refroidir et on lave à l'eau froide pour enlever le chlorure de zinc et le pyrogallol en excès. Le produit finement divisé est laissé pendant quelque temps en contact avec une solution saturée d'acétate de sodium qui enlève l'acide protocatéchique échappé à la réaction. On recristallise plusieurs fois de l'eau bouillante avec addition de noir animal.

La pentaoxybenzophénone ainsi obtenue forme de fines aiguilles jaune-clair, cristallisant avec deux molécules d'eau. Elle est facilement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'acétone et l'acide acétique glacial, peu soluble dans l'éther à froid, plus facilement à chaud, insoluble dans le benzène et la ligroïne.

Le rendement est 20% de la théorie.

La pentaoxybenzophénone 3 4 . 2′ 3′ 4′ perd son eau de cristallisation entre 142° et 146° et fond à 192° — 193°. La coloration de la cétone anhydre est plus intense.

Détermination de l'eau de cristallisation :

0,4305 gr. de substance séchée à 145° jusqu'à poids constant ont perdu 0,0520 gr. d'eau.

	Calculé pour $C_{13}H_{10}O_6 + 2H_2O$	Trouvé
H_2O.	12,08%	12,08%

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

1° 0,1317 gr. de substance anhydre ont fourni 0,2900 gr. d'acide carbonique et 0,0496 gr. d'eau.

2° 0,2042 gr. de substance anhydre donnèrent 0,4492 gr. d'acide carbonique et 0,0704 gr. d'eau.

	Calculé pour $C_{12}H_{10}O_6$	Trouvé I	Trouvé II
C.	59,54 %	59,85 %	59,46 %
H.	3,82 %	4,18 %	3,83 %

La détermination du poids moléculaire d'après la méthode de Raoult a donné le résultat suivant : 0,1920 gr. de substance, dissous dans 14,6600 gr. d'acide acétique glacial, ont produit un abaissement du point de congélation primitif de 4°,46 à 4°,27 — différence 0°,19 —, ce qui correspond au poids moléculaire 269,1 ; en ajoutant 0,1740 gr. de substance, le point de congélation fut abaissé à 4°,10 — différence 0°,36 pour 0,3660 gr. de substance —, ce qui correspond au poids moléculaire 270,5.

Théorie : 298 Trouvé : 269,8 (moy.)

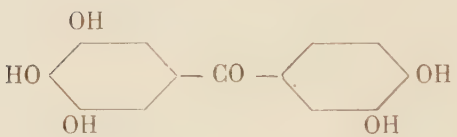
La pentaoxybenzophénone 3 4 . 2′ 3′ 4′ se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration orangée. En chauffant cette solution pendant quelques heures au bain-marie ou plus vite en chauffant la cétone avec l'acide sulfurique faiblement dilué (1 p . H_2SO_4 + 0,2 p . H_2O) à 130°, la solution passe au brun. En extrayant la solution diluée plusieurs fois par l'éther, celui-ci abandonne par évaporation de petits cristaux faiblement colorés en jaune. Le point de fusion 197° ainsi que la coloration verte produite par le chlorure ferrique en solution aqueuse, passant au rouge par le carbonate de sodium, et la coloration violette obtenue en ajoutant du chlorure ferrique à la solution aqueuse additionnée de quelques gouttes d'une solution de soude caractérisent ce produit comme acide protocatéchique. La solution

séparée de l'éther donne avec le chlorure ferrique une coloration vert sale qui pourrait laisser conclure à la présence de l'acide pyrogallolsulfonique, mais la coloration violette avec l'eau de baryte n'a pas lieu. Il est donc probable que cette oxycétone se scinde, sous l'action de l'acide sulfurique, en acide protocatéchique et en produits de décomposition du pyrogallol.

Cette oxycétone teint le coton mordancé à l'aluminium en jaune intense.

Pentaoxybenzophénone

3 4 5 . 3′ 4′.



On obtient cette cétone, comme la précédente, par condensation de l'acide gallique avec la pyrocatéchine en présence de chlorure de zinc à 145°. Pendant la réaction on observe un abondant dégagement de gaz. La masse refroidie est reprise par l'eau froide pour enlever l'excès de chlorure de zinc et de pyrocatéchine, puis laissée quelques heures en contact avec une solution d'acétate de sodium qui dissout l'acide gallique non attaqué. On recristallise ensuite de l'eau bouillante avec addition de noir animal.

Le rendement est très mauvais, 3 à 4 % de la théorie.

Recristallisée de l'eau, la pentaoxybenzophénone 3 4 5.3′4′ forme de fines aiguilles jaunes contenant deux molécules d'eau de cristallisation. Elle est facilement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool dilué et l'acétone, insoluble dans l'éther,

le benzène et la ligroïne, pas très soluble dans l'acide acétique glacial à froid, soluble à chaud.

La pentaoxybenzophénone 345.3'4' perd une molécule d'eau de cristallisation dans l'exsiccateur, l'autre vers 120° et fond à 266°. Anhydre elle est presque incolore.

Elle teint les mordants à l'aluminium en jaune olive beaucoup moins intense que la cétone précédente.

La détermination de l'eau de cristallisation donna les chiffres suivants :

1° 0,4474 gr. de substance séchée à l'air ont perdu 0,0540 gr. d'eau à 125°.

Calculé pour $C_{13}H_{10}O_6 + 2\,H_2O$		Trouvé
$2\,H_2O$.	12,08 %	12,07 %

2° 0,2496 gr. de substance ont perdu dans l'exsiccateur 0,0155 gr. d'eau.

Calculé pour $C_{13}H_{10}O_6 + 2\,H_2O$		Trouvé
$1\,H_2O$.	6,04 %	6,21 %

La combustion a donné les résultats suivants :

1° 0,1272 gr. de substance séchée dans l'exsiccateur ont fourni 0,4953 gr. d'acide carbonique et 0,0490 gr. d'eau.

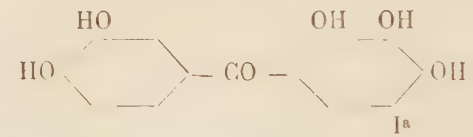
2° 0,2424 gr. de substance séchée dans l'exsiccateur ont fourni 0,2623 gr. d'acide carbonique et 0,0930 gr. d'eau.

Calculé pour $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$		Trouvé I	Trouvé II
C.	55,71 %	56,24 %	55,73 %
H.	4,29 %	4,28 %	4,26 %

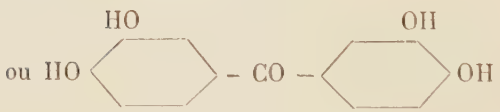
Cette oxycétone se dissout facilement à froid dans l'acide sulfurique concentré. De cette solution rouge l'eau précipite la pentaoxycétone inalterée. En chauffant à 100° pendant quelques heures ou plus vite en chauffant la cétone avec de l'acide sulfurique dilué (1 p . H_2SO_4 + 0, 2 p . H_2O) à 130°, la coloration devient brune. En extrayant par l'éther, celui-ci dissout de l'acide protocatéchique, reconnaissable à ses réactions avec le chlorure ferrique ainsi qu'à son point de fusion.

Constitution des deux pentaoxybenzophènones.

La première cétone décrite peut être constituée d'après les deux formules suivantes :

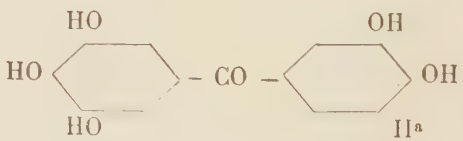


Ia

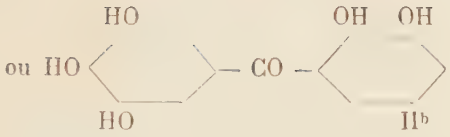


Ib

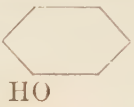
La seconde pentaoxybenzophénone peut avoir les formules :



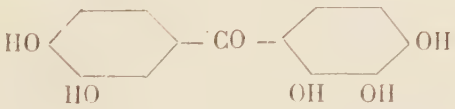
IIa



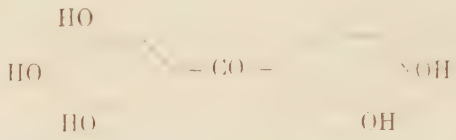
Les deux oxycétones obtenues par condensation de l'acide protocatéchique avec le pyrogallol ou de l'acide gallique avec la pyrocatéchine n'étant pas identiques, il était probable que la première fut constituée d'après Ia, la seconde d'après IIa. Nous avons essayé de condenser l'acide pyrogallolcarbonique avec la pyrocatéchine pour amener une preuve directe en faveur de la formule Ia pour la première cétone, mais sans résultat. La condensation ne parut pas avoir lieu ; on observa un abondant dégagement d'acide carbonique et il fut impossible d'isoler un produit déterminé.

La scission des oxycétones par l'acide sulfurique permet de démontrer avec certitude la formule de constitution des deux pentaoxybenzophénones. On obtient avec les deux dérivés de l'acide protocatéchique, preuve que les deux contiennent le groupe 

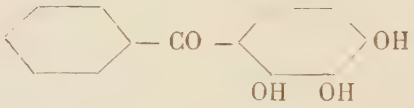
—CO—, et les deux cétones n'étant pas identiques, on est obligé d'adopter pour la pentaoxybenzophénone obtenue de l'acide protocatéchique la formule de constitution :



pour celle obtenue de l'acide gallique la formule :

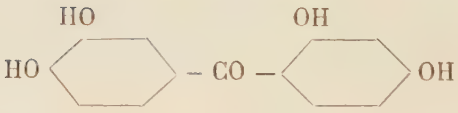


Il suit de cet essai, comme du travail de MM. Græbe et Eichengrün (voyez l'introduction), que les condensations avec le pyrogallol paraissent toujours se faire de manière à ce que les groupes hydroxylés occupent les positions 2 3 4 par rapport au groupe —CO—, et il est probable que la trioxybenzophénone soit constituée d'une manière analogue, soit :



Tétraoxybenzophénone

3 4 . 2′ 4′.



On obtient cette oxycétone en chauffant une partie d'acide protocatéchique, une partie de résorcine et trois parties de chlorure de zinc à 140° pendant environ une heure. On purifie le produit obtenu comme il a été dit pour les oxycétones décrites plus haut et l'on recristallise de l'alcool dilué.

Le rendement est environ 40 % de la théorie.

La tétraoxybenzophénone 3 4 . 2' 4' recristallisée de l'alcool dilué forme de petits cristaux microscopiques brun-jaune, contenant deux molécules d'eau de cristallisation. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone et l'acide acétique glacial, moins dans l'eau, très peu soluble dans le benzène, insoluble dans la ligroïne. La solution aqueuse a une belle fluorescence verte semblable à celle de la fluorescéïne. Elle perd son eau de cristallisation entre 115° et 120° et fond à 199°.

Détermination de l'eau de cristallisation :

0,9049 gr. de substance séchée à l'air jusqu'à poids constant perdent à 125° 0,1141 gr. d'eau.

	Calculé pour $C_{13}H_{10}O_5 + 2\,H_2O$	Trouvé
H_2O.	12,76 %	12,61 %

La combustion du produit anhydre donna le résultat suivant :

0,1338 gr. de substance donnèrent 0,3094 gr. d'acide carbonique et 0,0550 gr. d'eau.

	Calculé pour $C_{13}H_{10}O_5$	Trouvé
C.	63,415 %	63,09 %
H.	4,065 %	4,57 %

La détermination du poids moléculaire d'après Raoult a donné les chiffres suivants :

0,1150 gr. de substance, dissous dans 14,4800 gr. d'acide acétique glacial, ont produit un abaissement du point de congélation de 0°,13 (2°,78 à 2°,65), correspondant au poids moléculaire 238,3 ; en ajoutant 0,2120 gr. de sub-

stance, le point de congélation fut abaissé à 2°,41, correspondant à un abaissement de 0°,37 pour 0,3270 gr. de substance ou au poids moléculaire 238.

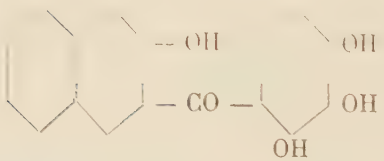
Théorie : 242 Trouvé : (moy.) 238,15

Cette oxycétone tire sur coton mordancé à l'aluminium en jaune. La teinte est moins intense qu'avec la pentaoxybenzophénone 3 4 . 2′ 3′ 4′. Elle se copule en solution alcaline avec les dérivés diazoïques ; avec le chlorure de diazobenzène p. ex. on obtient un colorant tirant sur laine et sur coton mordancé. La nuance sur laine est brune, sur coton elle est jaune olive (aluminium).

La condensation de l'acide résorcylique (124 = COOH : OH : OH) avec la pyrocatéchine, devant donner la même oxycétone, ne nous a pas réussi.

Tétraoxyphénylnaphtylcétone

(CO β ; 3 . 2′ 3′ 4′.)



On prépare cette oxycétone en chauffant une partie d'acide β-oxynaphtoïque (Pf. 216°), trois parties de pyrogallol et trois parties de chlorure de zinc à 145°, jusqu'à ce que la masse fondue devienne dure. Pendant la fusion on observe un abondant dégagement de gaz (acide carbonique)

et l'on perçoit l'odeur caractéristique du β-naphtol. La masse refroidie est reprise par l'eau froide pour enlever le chlorure de zinc et le pyrogallol en excès, puis lavée plusieurs fois avec de l'eau bouillante qui enlève la plus grande partie du β-naphtol formé par décomposition de l'acide β-oxynaphtoïque. L'excès de ce dernier est éliminé par une solution concentrée d'acétate de sodium. On recristallise de l'alcool dilué ou de l'acétone diluée avec addition de noir animal.

La tétraoxyphénylnaphtylcétone ainsi obtenue forme de petits cristaux jaunes très peu solubles dans l'alcool, insolubles dans la ligroïne, le benzène et l'éther, facilement solubles dans l'acétone, moins dans l'alcool. Elle se dissout dans l'acide acétique glacial, mais se sépare après peu de temps en fines aiguilles. La supposition qu'il s'était formé l'oxyxanthone ou le dérivé acétylé ne s'est pas confirmée.

Le point de fusion est 287° — 289°.

La nuance obtenue sur coton mordancé à l'aluminium est jaune intense tirant un peu sur l'olive.

Le résultat de l'analyse est le suivant :

0,2102 gr. de substance ont donné 0,5322 gr. d'acide carbonique et 0,0752 gr. d'eau.

	Calculé pour $C_{17}H_{12}O_5$	Trouvé
C.	68,92 %	69,05 %
H.	4,05 %	3,98 %

En chauffant une partie d'acide β-oxynaphtoïque avec trois parties de résorcine et trois parties de chlorure de zinc à 145° jusqu'à ce que la masse fondue devienne dure, reprenant ensuite par de l'eau froide, etc., comme il a été indiqué pour l'oxycétone précédente, on obtient un corps

très peu soluble dans l'eau bouillante, l'éther, l'acétone, le benzène et la ligroïne, plus soluble dans l'alcool bouillant et l'acide acétique glacial, très facilement soluble dans le phénol bouillant, peu à froid.

Ce produit, recristallisé du phénol et séparé de ce dernier par plusieurs lavages à l'alcool dilué, ne fond pas encore à 360°.

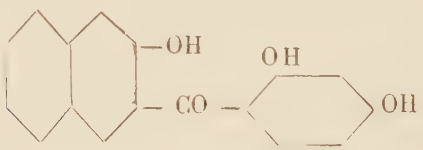
L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

1° 0,2327 gr. de substance recristallisée de l'alcool ont donné 0,6455 gr. d'acide carbonique et 0,0825 gr. d'eau.

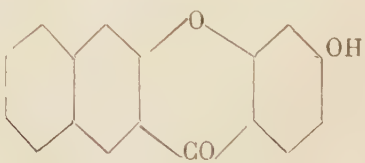
2° 0,2083 gr. de substance recristallisée du phénol ont donné 0,5787 gr. d'acide carbonique et 0,0740 gr. d'eau.

	Calculé pour $C_{17}H_{12}O_4$	I	Trouvé II
C.	72,86%	75,65%	75,77%
H.	4,29%	3,94%	3,95%

L'analyse ne concordant pas pour l'oxycétone



il est à supposer d'après les chiffres obtenus qu'il s'est formé en grande partie une oxyxanthone :



par élimination d'une molécule d'eau de la trioxyphénylnaphtylcétone. La théorie exige en effet pour l'oxyxanthone $C_{17}H_{10}O_3$:

C. . . . . 77,86 % H. . . . . 3,86 %

La condensation de l'acide β-oxynaphtoïque avec la pyrocatéchine ne donne guère de rendement, comme en général toutes les condensations avec ce phénol. Un essai pris de la masse en fusion teint il est vrai très faiblement le coton mordancé, mais il fut impossible d'obtenir la quantité nécessaire de substance pour l'étude de ce corps.

Les nouveaux corps décrits dans le précédent travail sont les suivants :

	PF.
Ortho-amidophénol-azo-résorcine	200°
Ortho-amidophénol-azo-α-naphtol	164°
Ortho-amidophénol-azo-β-naphtol	190°
Méta-amidophénol-azo-résorcine	210°—211°
Méta-amidophénol-azo-α-naphtol	203°
Méta-amidophénol-azo-β-naphtol	234° 1/2—235° 1/2
Para-amidophénol-azo-résorcine	224°
Para-amidophénol-azo-α-naphtol	172°
Para-amidophénol-azo-β-naphtol	192°—194°

Pentaoxybenzophénone 3 4 . 2′ 3′ 4′	192°—193°
Pentaoxybenzophénone 3 4 5 . 3′ 4′	266°
Tétraoxybenzophénone 3 4 2′ 4′	199°
Tétraoxyphénylnaphtylcétone 3 2′ 3′ 4′ (COβ)	287°—289°

Les nouveaux corps suivants n'ont pas été analysés :

Ortho-amidophénol-azo-sel-R
Méta-amidophénol-azo-sel-R
Para-amidophénol-azo-sel-R
Para-amidophénol-azo-α-naphtylamine.

Impr. Als. anct G. Fischbach, Strasbourg. — 5426